

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 octobre 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/100632 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C23C 16/12**, 16/40

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/000798

(22) Date de dépôt international : 1 avril 2005 (01.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0403592 6 avril 2004 (06.04.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **NEYCO**  
[FR/FR]; 84, rue de Lévis, F-75017 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DURAND, Jean** [FR/FR]; Les Hauts de l'Arnel Bât.D, 40, rue du Maréchal Galliéni, F-34070 Montpellier (FR). **LAUVRAY, François** [FR/FR]; 38, rue de Saussure, F-75017 Paris (FR). **RICHARDT, Isabelle** [FR/FR]; 57, rue Raphaël, F-92170 Vanves (FR).

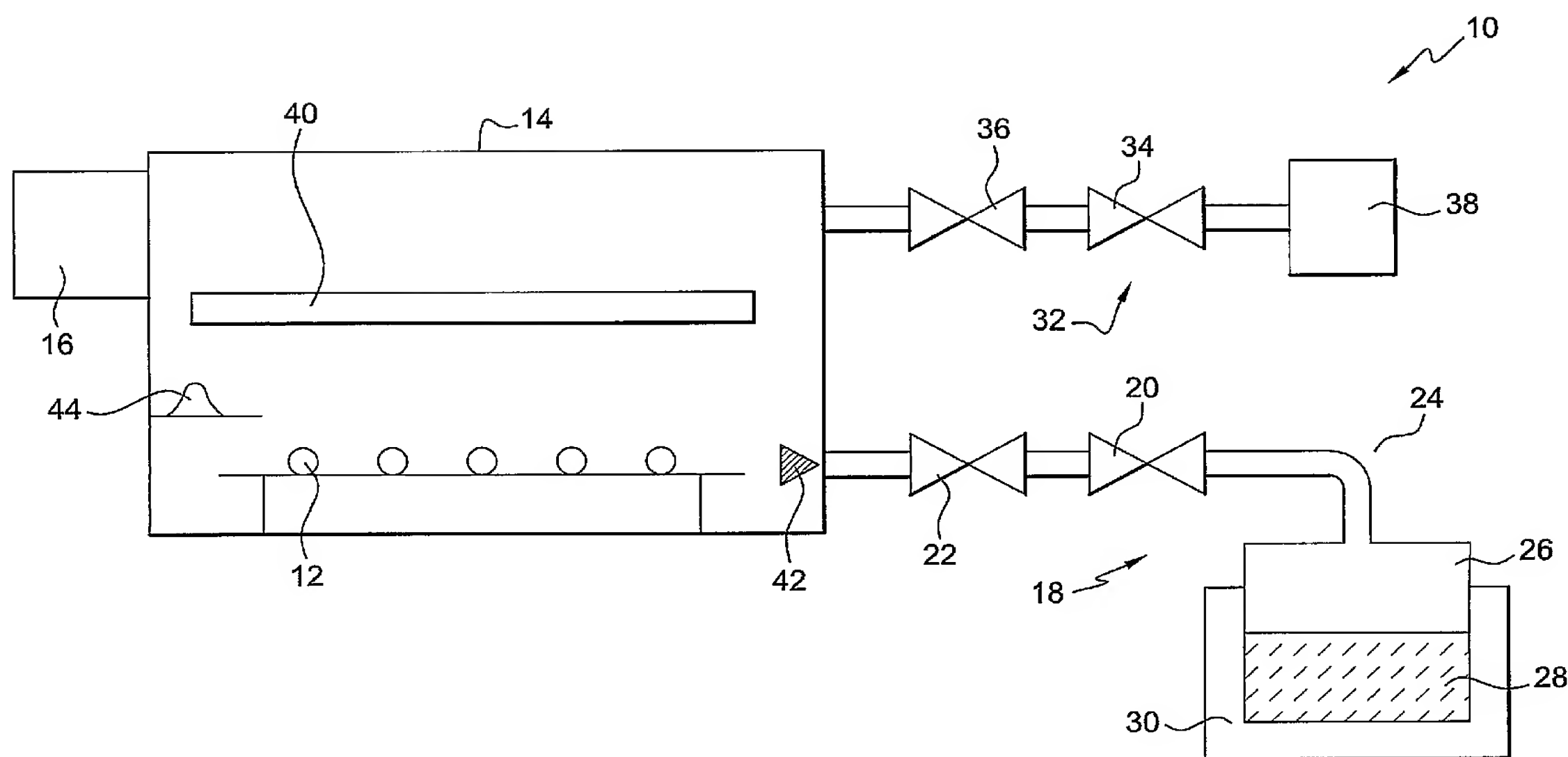
(74) Mandataire : **de LA BIGNE, Guillaume**; Cabinet Lhermet La Bigne & Rémy, 191, rue Saint-Honoré (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHODS FOR COATING A SUBSTRATE AND FORMING A COLOURED FILM AND RELATED DEVICE

(54) Titre : PROCEDES DE REVÊTEMENT D'UN SUBSTRAT ET DE FORMATION D'UN FILM COLORE ET DISPOSITIF ASSOCIE



(57) Abstract: The invention concerns a method comprising the following steps: placing the substrate (12) in a vacuum chamber (14), forming a gas by evaporating a constituent which is liquid at atmospheric pressure and at room temperature and introducing a gas in the chamber (14). The gas is decomposed and a complementary gas is introduced into the chamber (14) designed to react with the decomposed gas, to form at least one thin film on the substrate (12). The invention also concerns a method for forming a coloured film and a related device (10) capable of implementing the inventive method.

(57) Abrégé : Le procédé comprend les étapes suivantes : on place le substrat (12) dans une enceinte (14) sous vide, on forme un gaz par évaporation d'un composant qui est liquide à pression atmosphérique et à température ambiante et on introduit un gaz dans l'enceinte (14). On décompose le gaz et on introduit dans l'enceinte (14)

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/100632 A1



KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

un gaz de complément destiné à réagir avec le gaz décomposé, pour former au moins une couche mince sur le substrat (12). L'invention concerne également un procédé de formation d'un film coloré et un dispositif (10) associé pouvant mettre en oeuvre le procédé selon l'invention.

-1-

Procédés de revêtement d'un substrat et de formation d'un film coloré et dispositif associé

La présente invention concerne des procédés de revêtement d'un substrat et de formation d'un film coloré et un dispositif associé.

L'invention s'applique plus particulièrement au revêtement d'un substrat en plastique ou en verre, par exemple pour l'industrie automobile, ophtalmologique ou du verre.

5 On connaît déjà dans l'état de la technique un procédé de revêtement d'un substrat du type dans lequel :

- on place le substrat dans une enceinte sous vide,
- on introduit un gaz dans l'enceinte, et
- on décompose le gaz pour former au moins une première couche mince sur le

10

substrat.

Il est connu de créer le gaz dans l'enceinte en y chauffant un composant solide, par exemple du fil d'aluminium, jusqu'à ce que le composant s'évapore. La vapeur qui se dépose sur le substrat forme alors la couche mince désirée. Néanmoins, ce procédé n'est pas économiquement optimal, puisqu'il requiert un chauffage important (par exemple,

15

dans le cas du fil d'aluminium, il est nécessaire de chauffer à 1100°C).

Il est également connu que le gaz introduit dans l'enceinte soit un composant provenant d'un récipient dans lequel il est stocké sous pression en phase liquide. Le composant liquide est détendu pour être introduit en phase gazeuse dans l'enceinte. Un tel composant est délicat à manipuler du fait notamment de sa toxicité et des problèmes

20

d'étanchéité qu'il pose.

Il est enfin connu d'introduire le gaz dans l'enceinte par évaporation d'un composant liquide à température ambiante et à pression atmosphérique. Il n'y a pratiquement pas de composant liquide perdu lors de ce procédé de revêtement et le maniement du composant liquide est aisé. Toutefois, la couche mince obtenue par évaporation du

25

composant liquide est généralement peu dure et fragile.

Après dépôt du revêtement, le substrat est habituellement sorti de l'enceinte pour être recouvert d'une couche protectrice par pulvérisation d'un vernis sous pression atmosphérique.

En général, ces deux étapes sont précédées d'une étape de revêtement du substrat

30

par une couche de lissage de la surface du substrat et/ou une couche d'accrochage des couches suivantes. Les couches de cette étape optionnelle sont également obtenues par la pulvérisation d'un vernis sous pression atmosphérique.

Ainsi, certains bouchons en plastique pour flacons de parfum sont revêtus de manière classique par trois couches : une couche de vernis d'accrochage, une couche

-2-

mince de métallisation déposée sous vide à partir, par exemple, du fil d'aluminium, et une couche de vernis de protection contre l'oxydation.

L'invention a notamment pour but de réduire le coût du procédé de revêtement décrit précédemment et d'optimiser la mise en œuvre du procédé.

5 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de revêtement d'un substrat, du type dans lequel :

- on place le substrat dans une enceinte sous vide,
- on forme un gaz par évaporation d'un composant qui est liquide à pression atmosphérique et à température ambiante,
- 10 - on introduit le gaz dans l'enceinte, et
- on décompose le gaz,

**caractérisé en ce qu'on** introduit dans l'enceinte un gaz de complément destiné à réagir avec le gaz décomposé, pour former au moins une couche mince, dite couche mince A, sur le substrat.

15 Le composant gazeux résultant de la réaction du gaz décomposé et du gaz de complément forme sur le substrat une couche mince ayant la propriété d'être relativement dure.

De façon optionnelle, un procédé de revêtement d'un substrat selon l'invention comprend une étape de formation par dépôt sous vide dans l'enceinte d'une autre couche mince, dite couche mince B, sur le substrat, avant ou après la formation de la couche mince A.

La couche mince A est relativement dure et possède des propriétés équivalentes, et parfois meilleures, à celles des couches épaisses de vernis utilisées auparavant. Ainsi, le dépôt de la couche mince A selon l'invention permet la pose et/ou la protection de la couche mince B, dite "utile", en remplaçant la couche de vernis de lissage, d'accrochage ou de protection de l'état de la technique.

Un procédé de revêtement d'un substrat selon l'invention peut en outre comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- le composant est formé de groupements organiques et inorganiques, par exemple du silicone ;
- 30 - le gaz de complément est mono moléculaire à au moins 90% ;
- le gaz de complément comporte majoritairement soit du dioxygène, soit de l'argon, soit du diazote, soit du dihydrogène, soit de l'acétylène ;
- on décompose le gaz à l'aide de moyens électriques de création de plasma ;
- 35 - on forme les couches minces A et B sans sortir le substrat de l'enceinte entre chaque formation de couche ;

-3-

- la couche mince A est formée après la couche mince B de façon à recouvrir cette couche mince B, notamment pour la protéger mécaniquement et/ou chimiquement ;
- 5       - la couche mince B est formée après la couche mince A de façon à ce que cette couche mince A favorise le lissage du substrat et/ou l'accrochage de la couche mince B ;
- la couche mince B est une couche de métallisation ;
- la couche de métallisation est formée par évaporation d'un composant solide ;
- 10       - la couche de métallisation est formée par évaporation d'un composant organométallique qui est en phase liquide à température ambiante et à pression atmosphérique.

L'invention a également pour objet un procédé de formation d'un film coloré sur un substrat, dans lequel on dépose sur le substrat au moins deux couches minces d'indices de réfraction différents, **caractérisé en ce que** l'une au moins des couches minces est  
15 obtenue par un procédé de revêtement selon l'invention.

L'invention a encore pour objet un dispositif pour la mise en œuvre d'un procédé de revêtement d'un substrat tel que défini ci-dessus, **caractérisé en ce qu'il comprend** :

- une enceinte de logement du substrat,
- un réservoir, externe à l'enceinte, destiné à contenir un composant liquide,
- 20       - des premiers moyens d'admission d'un gaz dans l'enceinte, comprenant des moyens de raccordement de l'enceinte à une partie du réservoir contenant une phase vapeur du liquide formant le gaz,
- des moyens de décomposition du gaz,
- des seconds moyens d'admission d'un gaz de complément destiné à réagir avec  
25       le gaz décomposé.

Un dispositif de revêtement selon l'invention peut en outre comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- les moyens d'admission comprennent des moyens de réglage du débit d'admission du gaz ;
- 30       - les moyens de décomposition du gaz sont des moyens électriques de génération d'un plasma dans l'enceinte à partir du gaz ; et
- le dispositif comprend des moyens de création du vide dans l'enceinte.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant à la figure unique représentant  
35 schématiquement un dispositif de revêtement de substrats mettant en œuvre un procédé selon l'invention.



-4-

On a représenté sur la figure unique un dispositif 10 selon l'invention pour le revêtement sous vide de substrats 12.

Les substrats 12 sont habituellement des pièces en matière plastique ou en verre, par exemple, de manière non limitative :

- 5       - des bouchons pour flacon de parfum,
- des poignées de porte,
- des phares de véhicule automobile,
- des verres de lunette.

10       Le dispositif 10 comporte une enceinte étanche 14, dans laquelle les substrats 12 sont placés.

Des moyens classiques 16 permettent de créer et, le cas échéant de mesurer, le vide dans l'enceinte 14. Ces moyens 16 permettent d'abaisser la pression dans l'enceinte à une valeur habituelle de 1 à  $10^{-2}$  Pascal (vide secondaire). Les moyens de création du vide 16 comprennent dans cet exemple une pompe à diffusion connue en soi, ou tout  
15       autre pompe (turbomoléculaire, cryogénique) assurant un vide secondaire.

Le dispositif 10 comprend en outre des premiers moyens 18 d'admission d'un gaz dans l'enceinte 14.

Les premiers moyens d'admission 18 comportent une première vanne tout-ou-rien  
20       raccordée en série à une première vanne à fuite réglable, par exemple du type à  
20       aiguille 22, cette dernière formant des moyens de réglage du débit de gaz introduit dans l'enceinte 14.

Les premiers moyens d'admission 18 comportent en outre un conduit 24 formant  
      moyens de raccordement à un réservoir 26 externe à l'enceinte 14. Plus précisément, le conduit 24 raccorde l'enceinte 14 à une partie du réservoir 26 contenant une phase  
25       vapeur du liquide formant le gaz.

Le réservoir 26 est destiné à contenir un composant liquide 28, qui peut être chauffé par l'intermédiaire de moyens de chauffage 30, par exemple des moyens électriques résistifs.

On entend par composant liquide 28 un composant sous forme liquide à pression  
30       atmosphérique et à température ambiante, c'est à dire entre 15°C et 30°C.

On notera que le conduit 24 raccorde l'enceinte 14 à une partie du réservoir 26 destinée à contenir une phase vapeur du composant 28 formant le gaz.

Le dispositif 10 comprend également des seconds moyens 32 d'admission d'un gaz de complément dans l'enceinte 14. Plus précisément, le gaz de complément est un gaz  
35       mono moléculaire à au moins 90%.

Les seconds moyens d'admission 32 comportent une seconde vanne tout-ou-rien 34 raccordée en série à une seconde vanne à fuite réglable, par exemple du type à aiguille 36, cette dernière formant des moyens de réglage du débit de gaz de complément introduit dans l'enceinte 14, destiné à réagir avec le gaz décomposé.

- 5           En variante, le gaz mono moléculaire peut être remplacé par de l'air. Dans ce cas, la vanne tout-ou-rien 34 est elle même raccordée à l'air libre par l'intermédiaire d'un filtre à air 38.

Le dispositif 10 comprend encore des moyens de génération d'un plasma dans l'enceinte à partir du gaz, les moyens de génération d'un plasma formant moyens de  
10 décomposition du gaz. Dans l'exemple décrit, ces moyens de génération de plasma comprennent une barre d'effluvage classique 40, logée dans l'enceinte 14, destinée à être portée à une haute tension continue comprise habituellement entre 1 et 10 kiloVolts. En variante, la barre peut être portée à une tension alternative, par exemple de 400 Volts, de haute à ultra haute fréquence.

- 15           Un exemple de procédé selon l'invention mis en œuvre par le dispositif illustré sur la figure est décrit ci-dessous. On notera que cet exemple ne limite pas la portée de l'invention.

Pour revêtir un substrat 12 destiné à former un bouchon pour flacon de parfum, on forme sur ce substrat 12 une première couche mince ( $\text{SiO}_2$ ), une deuxième couche mince  
20 de métallisation (Al) recouvrant la première et enfin une troisième couche mince ( $\text{SiO}_2$ ) recouvrant la deuxième.

La première couche mince favorise le lissage du substrat et l'accrochage de la deuxième couche mince. La troisième couche mince protège mécaniquement et/ou chimiquement la deuxième couche de métallisation.

- 25           Ces trois couches minces sont formées au cours de trois séquences qui seront décrites ci-dessous, ceci sans sortir le substrat 12 de l'enceinte 14 entre chaque formation de couche.

La première séquence de dépôt de la première couche mince de  $\text{SiO}_2$  est la suivante. On place le substrat dans l'enceinte 14 et on vide l'enceinte 14 de son  
30 atmosphère par l'intermédiaire de la pompe à diffusion 16, la pression dans l'enceinte atteignant alors  $10^{-2}$  Pascal. Les vannes 20 et 34 sont fermées.

Le réservoir 26, raccordé aux moyens d'admission 18, est rempli du composant 28 formé de préférence de groupements organiques et inorganiques. Dans l'exemple décrit, le composant est du silicone, plus particulièrement du méthyl siloxane formé de  
35 groupements organiques méthyl et de groupements inorganiques à base de silice, par

exemple du silicone commercialisé par la société Dow Corning sous le nom commercial DC-200.

On chauffe ce dernier par l'intermédiaire des moyens de chauffage 30, afin de former un gaz et on introduit le gaz dans l'enceinte 14 en ouvrant la vanne 20 et en réglant le débit au moyen de la vanne à aiguille 22. Le raccordement du réservoir 26 à l'enceinte sous vide provoque en effet l'évaporation du méthyl siloxane et son admission dans l'enceinte 26. Un brise jet 42 permet de répartir uniformément le gaz dans l'enceinte.

Ensuite, on décompose le gaz pour former un plasma. Ce plasma est obtenu par décomposition des molécules du gaz par excitation électrique, par exemple en soumettant ce gaz à une haute tension créée dans ce cas en portant la barre d'effluvage 40 à une tension de 3 kiloVolts.

En ouvrant les vannes 34 et 36, on introduit dans l'enceinte 14 du dioxygène formant le gaz de complément destiné à réagir avec le gaz décomposé, c'est-à-dire avec le plasma.

Le dioxygène réagit avec le plasma, plus particulièrement avec le composé non stœchiométrique  $\text{SiO}_y$ , pour former la première couche de composé stœchiométrique  $\text{SiO}_2$  sur le substrat 12.

En variante, on peut introduire à la place du dioxygène de l'air ou un gaz de complément comportant majoritairement l'un des composants de la liste suivante non exhaustive : argon, diazote, dihydrogène, acétylène, chaque composant donnant lieu à la formation d'une couche mince à base d'un groupement  $\text{SiO}_x$ .

La deuxième séquence de dépôt de la deuxième couche mince de métallisation est la suivante.

On forme la seconde couche mince de métallisation à partir du dépôt de la forme gazeuse d'un composant solide comprenant dans cet exemple du fil d'aluminium 44 qui est logé dans l'enceinte 14. La forme gazeuse du composant 44 est obtenue en chauffant ce composant 44, par exemple par effet joule ou au moyen d'un canon à électrons.

En variante, on peut utiliser pour la formation de cette couche de métallisation une séquence analogue à celle de la première séquence, en utilisant comme composant liquide un organométallique, et sans utiliser de gaz de complément.

La troisième séquence de dépôt de la troisième couche mince de  $\text{SiO}_2$  est analogue à celle du dépôt de la première couche.

Si on désire colorer le substrat 12, avant le dépôt de la troisième couche mince décrite précédemment, on revêt le substrat 12 d'un film coloré comprenant au moins deux couches minces d'indices de réfraction différents, l'une au moins des couches minces



-7-

étant obtenue suivant d'une séquence analogue à la première séquence du procédé, au composant liquide près.

5 Ainsi, le film coloré comprend généralement une quinzaine de couches minces toutes formées suivant une séquence analogue à la première séquence du procédé, en alternant des couches formées à partir de méthyl siloxane et à partir d'isopropoxide de titane. Le choix de l'épaisseur des couches permet de donner au substrat la couleur désirée, par absorption de certaines fréquences d'ondes lumineuses incidentes par le film multicouches.

10 La dernière couche de cet empilement, obtenue de préférence à partir de méthyl siloxane, forme la troisième couche protectrice.

De préférence, on nettoie l'enceinte entre chaque dépôt de couche mince en créant un vide secondaire dans l'enceinte. En variante, on peut nettoyer l'enceinte par effet de chasse en pompant les gaz contenus dans l'enceinte tout en introduisant un gaz neutre dans cette enceinte.

15 On notera que l'invention ne se limite pas au mode de réalisation décrit.

En particulier, d'autres composants liquides et gazeux peuvent être utilisés.

REVENDICATIONS

1. Procédé de revêtement d'un substrat (12), du type dans lequel :

- on place le substrat (12) dans une enceinte (14) sous vide,
- 5       - on forme un gaz par évaporation d'un composant qui est liquide à pression atmosphérique et à température ambiante,
- on introduit le gaz dans l'enceinte (14), et
- on décompose le gaz,

10       **caractérisé en ce qu'on** introduit dans l'enceinte (14) un gaz de complément destiné à réagir avec le gaz décomposé, pour former au moins une couche mince, dite couche mince A, sur le substrat (12).

2. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon la revendication 1, dans lequel le composant (28) est formé de groupements organiques et inorganiques, par exemple du silicone.

15       3. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le gaz de complément est mono moléculaire à au moins 90%.

4. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon la revendication 3, dans lequel le gaz de complément comporte majoritairement soit du dioxygène, soit de l'argon, soit du diazote, soit du dihydrogène, soit de l'acétylène.

20       5. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on décompose le gaz à l'aide de moyens électriques (40) de création de plasma.

25       6. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant en outre une étape de formation par dépôt sous vide dans l'enceinte (14) d'une autre couche mince, dite couche mince B, sur le substrat, avant ou après la formation de la couche mince A.

7. Procédé de revêtement d'un substrat selon la revendication 6, dans lequel on forme lesdites couches minces A et B sans sortir le substrat (12) de l'enceinte (14) entre chaque formation de couche.

30       8. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon la revendication 6 ou 7, dans lequel la couche mince A est formée après la couche mince B de façon à recouvrir cette couche mince B, notamment pour la protéger mécaniquement et/ou chimiquement.

35       9. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon la revendication 6 ou 7, dans lequel la couche mince B est formée après la couche mince A de façon à ce que cette couche mince A favorise le lissage du substrat et/ou l'accrochage de la couche mince B.

10. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel la couche mince B est une couche de métallisation.

11. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon la revendication 10, dans lequel dans lequel la couche de métallisation est formée par évaporation d'un composant  
5 solide.

12. Procédé de revêtement d'un substrat (12) selon la revendication 10, dans lequel la couche de métallisation est formée par évaporation d'un composant organométallique qui est en phase liquide à température ambiante et à pression atmosphérique.

10 13. Procédé de formation d'un film coloré sur un substrat (12), du type dans lequel on dépose sur le substrat au moins deux couches minces d'indices de réfraction différents, **caractérisé en ce que** l'une au moins des couches minces est obtenue par un procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

14. Dispositif pour la mise en œuvre d'un procédé de revêtement d'un substrat  
15 (12) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'il** comprend :

- une enceinte (14) de logement du substrat (12),
- un réservoir (26), externe à l'enceinte (14), destiné à contenir un composant liquide (28),
- 20 - des premiers moyens (18) d'admission d'un gaz dans l'enceinte, comprenant des moyens de raccordement (24) de l'enceinte (14) à une partie du réservoir (26) contenant une phase vapeur du liquide formant le gaz,
- des moyens de décomposition (40) du gaz,
- des seconds moyens (32) d'admission d'un gaz de complément destiné à réagir  
25 avec le gaz décomposé.

15. Dispositif (10) de revêtement selon la revendication 14, dans lequel les moyens d'admission (18, 32) comprennent des moyens (22, 36) de réglage du débit d'admission du gaz.

16. Dispositif de revêtement selon la revendication 14 ou 15, comprenant de  
30 plus des moyens de création du vide (16) dans l'enceinte (14).

17. Dispositif de revêtement selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel les moyens de décomposition du gaz sont des moyens électriques (40) de génération d'un plasma dans l'enceinte (14) à partir du gaz.

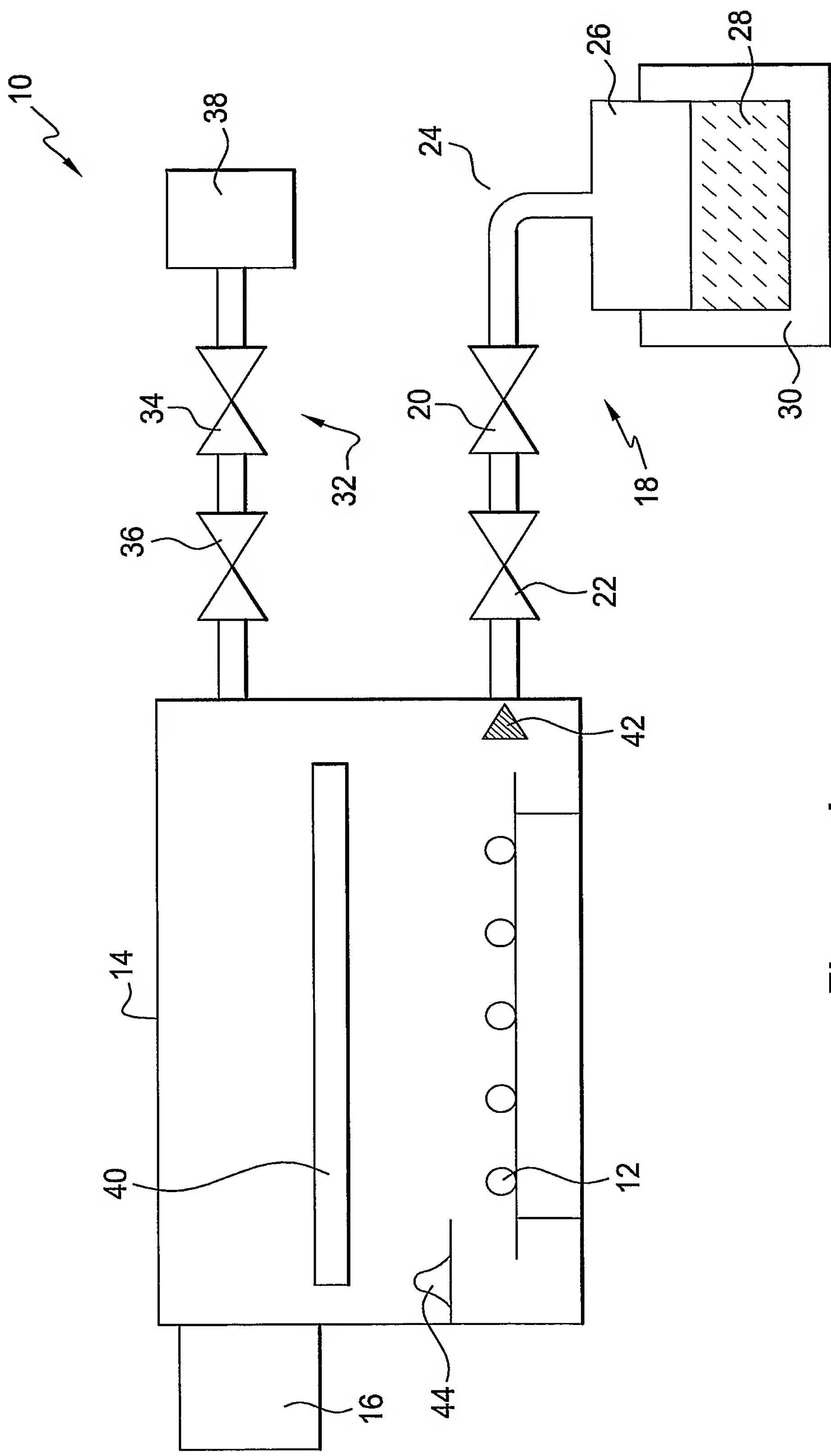


Figure unique

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000798

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23C16/12 C23C16/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/076489 A1 (HAYAKAWA YUKIHIRO ET AL) 20 June 2002 (2002-06-20) the whole document	1-5, 14-17
X	US 2003/190422 A1 (YOO WOO SIK) 9 October 2003 (2003-10-09) abstract; figure 1	1, 14-16
Y	US 5 970 908 A (GLANZ RICHARD ET AL) 26 October 1999 (1999-10-26) column 7, lines 5-15	6-13
Y	US 5 970 908 A (GLANZ RICHARD ET AL) 26 October 1999 (1999-10-26) column 7, lines 5-15	6-13
A	US 4 947 789 A (HUSSLA INGO ET AL) 14 August 1990 (1990-08-14) the whole document	1-17
A	US 5 562 776 A (SAPRU KRISHNA ET AL) 8 October 1996 (1996-10-08) column 7, lines 1-10	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 2005

Date of mailing of the international search report

04/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Castagné, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002076489	A1	20-06-2002	JP 3363498 B2 08-01-2003
			JP 6184753 A 05-07-1994
			JP 3155845 B2 16-04-2001
			JP 6188201 A 08-07-1994
			JP 6188202 A 08-07-1994
			US 6004885 A 21-12-1999
			US 5580822 A 03-12-1996
			DE 69229714 D1 09-09-1999
			DE 69229714 T2 27-04-2000
			EP 0548944 A1 30-06-1993
			JP 3352130 B2 03-12-2002
			JP 5239653 A 17-09-1993
			JP 3403194 B2 06-05-2003
			JP 2003089879 A 28-03-2003
			US 5447568 A 05-09-1995
US 2003190422	A1	09-10-2003	EP 1492901 A1 05-01-2005
			WO 03087428 A1 23-10-2003
			US 2005028735 A1 10-02-2005
US 5970908	A	26-10-1999	NONE
US 4947789	A	14-08-1990	DE 3833232 A1 05-04-1990
			DE 58900138 D1 11-07-1991
			EP 0361171 A1 04-04-1990
			JP 2213478 A 24-08-1990
			KR 9404616 B1 27-05-1994
			US 5069930 A 03-12-1991
US 5562776	A	08-10-1996	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/000798

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C23C16/12 C23C16/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/076489 A1 (HAYAKAWA YUKIHIRO ET AL) 20 juin 2002 (2002-06-20) le document en entier -----	1-5, 14-17
X	US 2003/190422 A1 (YOO WOO SIK) 9 octobre 2003 (2003-10-09) abrégé; figure 1 -----	1, 14-16
Y		6-13
Y	US 5 970 908 A (GLANZ RICHARD ET AL) 26 octobre 1999 (1999-10-26) colonne 7, ligne 5-15 -----	6-13
A	US 4 947 789 A (HUSSLA INGO ET AL) 14 août 1990 (1990-08-14) le document en entier -----	1-17
A	US 5 562 776 A (SAPRU KRISHNA ET AL) 8 octobre 1996 (1996-10-08) colonne 7, ligne 1-10 -----	1-15

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/08/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Castagné, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000798

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002076489	A1	20-06-2002	JP 3363498 B2	08-01-2003
			JP 6184753 A	05-07-1994
			JP 3155845 B2	16-04-2001
			JP 6188201 A	08-07-1994
			JP 6188202 A	08-07-1994
			US 6004885 A	21-12-1999
			US 5580822 A	03-12-1996
			DE 69229714 D1	09-09-1999
			DE 69229714 T2	27-04-2000
			EP 0548944 A1	30-06-1993
			JP 3352130 B2	03-12-2002
			JP 5239653 A	17-09-1993
			JP 3403194 B2	06-05-2003
			JP 2003089879 A	28-03-2003
			US 5447568 A	05-09-1995
-----				
US 2003190422	A1	09-10-2003	EP 1492901 A1	05-01-2005
			WO 03087428 A1	23-10-2003
			US 2005028735 A1	10-02-2005
-----				
US 5970908	A	26-10-1999	AUCUN	
-----				
US 4947789	A	14-08-1990	DE 3833232 A1	05-04-1990
			DE 58900138 D1	11-07-1991
			EP 0361171 A1	04-04-1990
			JP 2213478 A	24-08-1990
			KR 9404616 B1	27-05-1994
			US 5069930 A	03-12-1991
-----				
US 5562776	A	08-10-1996	AUCUN	
-----				